

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-017257

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl. C09K 11/64
A47G 5/00
C09K 11/00
C09K 11/80

(21)Application number : 10-183689

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : MURAZAKI YOSHINORI

ARAI KIYOTAKA

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND LUMINOUS SCREEN USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorescent substance which is luminescent excited by long wavelength ultraviolet rays and has higher luminous brightness than a blended fluorescent substance, and a luminescent screen using the fluorescent substance.

SOLUTION: An alkaline earth metal aluminum silicate and a fluorescent screen using the alkaline earth metal aluminum silicate are characterized by represented by chemical composition formula, $(M_{1-x}M'_x)O \cdot aAl_2O_3 \cdot bSiO_2$ (wherein M is at least one element selected

from Mg, Ca, Ba and Sr; M' is at least one element selected from Eu and Mn; a, b and x are each number within the following ranges, $1 \leq a \leq 5$, $0.5 < b \leq 4$, and $0.001 \leq x \leq 0.8$.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A fluorescent substance, wherein a chemical composition type is expressed with $O\text{-}a\text{Al}(M_{1-x}M'_x)_2O_3$ and $b\text{SiO}_2$. However, M is a kind of element at least among Mg, Ca, Ba, and Sr, M' is a kind of element at least among Eu and Mn, and a, b, and x are the values of the range of $1 \leq a \leq 5$, $0.5 < b \leq 4$, $0.001 \leq x \leq 0.8$, respectively.

[Claim 2] The fluorescent substance according to claim 1 which is excited by ultraviolet A whose wavelength is 300-380 nm, and emits light.

[Claim 3] A luminescent screen using a fluorescent substance of claim 1 **** 2.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the fluorescent substance which is excited by ultraviolet A and emits light, especially relates to an alkaline-earth-metals ** aluminate

phosphor.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is mixed in a luminescent screen, for example, concrete, glass, etc., and the fluorescent substance which is excited by ultraviolet A (300-380 nm of wavelength bands), and emits light is used for the decorative plate etc. This decorative plate demonstrates the ornament effect according to the display effect under sunlight or the usual fluorescent lamp, and the display effect under the ultraviolet A exposure which a UV lamp issues.

[0003] As an ultraviolet A excited light fluorescent substance used for such a decorative plate etc., $\text{BaMg}_2\text{aluminum}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ with the blue luminescent color, $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$, There are green $\text{BaMg}_2\text{aluminum}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}, \text{Mn}$, $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$, and red $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, and when it is a white system, the fluorescent substance of these 3 color is mixed. However, the mixed fluorescent substance produced by doing in this way, Since a rare earth element is the main ingredients and there being much mixing ratio since the luminous efficiency of the $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ fluorescent substance of a red ingredient is quite lower than the fluorescent substance of other ingredients, and a $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ fluorescent substance are expensive, they serve as a high cost. Because of a mixed fluorescent substance, in a manufacturing process, the process of mixing and color matching increases and working efficiency is bad. Therefore, a fluorescent substance of a white system is desired for the luminescent color with a single fluorescent

substance. When used for a decorative plate etc., in order to demonstrate the effect, the fluorescent substance whose light emitting luminance is still higher is required.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the situation mentioned above, excited light is carried out by ultraviolet A, and an object of this invention is to provide the fluorescent substance whose light emitting luminance is higher than a mixed fluorescent substance, and the luminescent screen using it.

[0005]

[The means for solving an invention] This invention persons found out that a technical problem was solvable with the alkaline-earth-metals ** aluminate phosphor of the chemical composition of a specific range, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the technical problem mentioned above. That is, as for the fluorescent substance of this invention, a chemical composition type is expressed with $O-aAl(M_{1-x}M'_x)_2O_3$ and $bSiO_2$. However, M is a kind of element at least among Mg, Ca, Ba, and Sr, M' is a kind of element at least among Eu and Mn, and a, b, and x are the values of the range of $1 \leq a \leq 50.5$, $40.001 \leq b \leq 40$, and $0 \leq x \leq 0.8$, respectively.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The fluorescent substance of this invention is obtained by the method shown below. After carrying out specified quantity weighing of the various compounds

which can turn into an oxide and mixing with a ball mill etc. by the oxide or pyrolysis of a composing element of this invention, it puts into crucible and calcinates at the temperature of 1200-1600 °C in the reducing atmosphere of N₂ and H₂ for 3 to 7 hours. [of a fluorescent substance] The obtained burned product can be dried and dried after grinding and a screen by a wet type, and a chemical composition type can obtain the alkaline-earth-metals ** aluminate phosphor of this invention expressed with $O-aAl(M_{1-x}M'_x)_2O_3$ and $bSiO_2$.

[0007]In the fluorescent substance of this invention, x shows the composition ratio of a kind of element at least among Eu and Mn which are activators, and is $0.001 \leq x \leq 0.8$. Light emitting luminance falls [x] by less than 0.001, and even if x exceeds 0.8, sufficient light emitting luminance cannot be obtained by concentration quenching. moreover -- a and b are what shows the composition ratio of aluminum₂O₃ and SiO₂, respectively -- $1 \leq a \leq 5$ and $0.5 \leq b \leq 4$ -- it is $1 \leq a \leq 4$ and $1.5 \leq b \leq 4$ preferably. In the range in which a exceeds less than 1 and 5, and the range in which b exceeds 0.5 or less and 4, a fluorescent substance with high light emitting luminance cannot be obtained.

[0008]The fluorescent substance of this invention shows blue - the luminescent color of a white system by 365-nm excitation. Drawing 1 is a CIE chromaticity diagram showing the luminescent color by 365-nm excitation of the fluorescent substance obtained in Examples 2, 3, 7, 8, 11, 23, 24, and 26 of this invention. This figure shows that it is [whose luminescent color of these fluorescent substances is blue - the white (A of drawing 1) of blueness in

Examples 2, 3, and 7] white (C of drawing 1) in Examples 8 and 11 in the white of blueness -

***** (B of drawing 1), and Examples 23, 24, and 26.

[0009]That is, although the luminescent color is blue with luminescence of Eu^{2+} to which M has a peak near 430 nm with Sr when M' is Eu, if Mg is added, luminescence will shift to the long wavelength side, and it becomes white [the luminescent color / blueness] (A of drawing 1).

[0010]If the amount of Eu is increased by this system, luminescence will shift to the long wavelength side further, and the luminescent color will turn into ***** (B of drawing 1).

[0011]Also when M is Ca, Mg and the amount of Eu show change of the same luminescent color, but when M is Ba, there is little change of the luminescent color. Even if it changes the composition ratio of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ and SiO_2 , there is little change of the luminescent color.

[0012]Next, with Ca and Mg, M becomes white [the luminescent color] by luminescence of Eu^{2+} which has a peak near 450 nm, and luminescence of Mn^{2+} which has a peak near 550 nm, when M' is Eu and Mn (C of drawing 1). However, luminescence of this Mn^{2+} appears, only when Ca is contained in M.

[0013]Drawing 2 shows the excitation spectrum to 430-nm luminescence of the fluorescent substance obtained in Example 4 of this invention. This figure shows that the fluorescent substance of this invention is efficiently excited by ultraviolet A (300-380 nm of wavelength bands). Since the fluorescent substance of this invention is efficiently excited throughout

ultraviolet rays, it is expected to be effectively used also as an object for ultraviolet C.

[0014]Drawing 3 shows the emission spectrum by 365-nm excitation of the fluorescent substance obtained in Example 20 of this invention. It is a broadcloth emission spectrum which has a peak in about 490 nm, and the luminescent color is *****.

[0015]Drawing 4 shows the emission spectrum by 365-nm excitation of the fluorescent substance obtained in Example 24 of this invention. It is a broadcloth emission spectrum which has 2 peaks in about 450 nm and about 550 nm, and the luminescent color is white.

[0016]Drawing 5 shows the X diffraction figure of the fluorescent substance obtained in Example 19 of this invention, and measures it by CuKalpha1.

[0017]

[Example]The example of this invention is described below.

[0018][Example 1] A chemical composition type prepares the fluorescent substance expressed with O ($\text{Sr}_{0.1}\text{Mg}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}$), $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 . first -- carrying out weighing of the following as a raw material -- SrCO_3 14.76 g (0.1 mol)

MgCO_3 67.45 g (0.8 mol)

Eu_2O_3 17.60 g (0.05 mol)

$\text{aluminum}_2\text{O}_3$ 305.88g (3 mol)

SiO_2 120.17g (2 mol)

Ball mill mixing of these is carried out in a magnetic pot. Alumina crucible with a lid is filled up

with the obtained mixed raw material, and it is calcinated at 1400 °C in the reducing atmosphere of N₂ and H₂ for 5 hours. A burned product is dried and dried after grinding and a screen by a wet type after cooling, and a fluorescent substance is obtained. The luminescent color by 365-nm excitation of the obtained fluorescent substance was the white of blueness, and light emitting luminance was 118%.

[0019]BaMg₂aluminum₁₆O₂₇:Eu whose luminescent color of the light emitting luminance shown here is blue, Green BaMg₂aluminum₁₆O₂₇:Eu, Mn, and red Y₂O₂S:Eu are mixed, It is the value which produced the mixed fluorescent substance set by the chromaticity of the fluorescent substance of this invention for every example, and measured the light emitting luminance of the fluorescent substance of this invention on the basis of this mixed fluorescent substance.

[0020][Examples 2-7] Examples 2-7 change the quantity of SrCO₃ of Example 1, and MgCO₃, prepare it similarly, and obtain the fluorescent substance of the following empirical formula.

Example 2 .. (Mg_{0.9}Eu_{0.1}) O, 3aluminum₂O₃, and 2SiO₂ example 3 .. (Sr_{0.3}Mg_{0.6}Eu_{0.1}) O, 3aluminum₂O₃, and the 2SiO₂ example 4. .. (Sr_{0.45}Mg_{0.45}Eu_{0.1}) O, 3aluminum₂O₃, and 2SiO₂ example 5 .. (Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1}) O, 3aluminum₂O₃, and the 2SiO₂ example 6. .. (Sr_{0.8}Mg_{0.1}Eu_{0.1}) O, 3aluminum₂O₃, and 2SiO₂ example 7 .. (Sr_{0.9}Eu_{0.1}) O, 3aluminum₂O₃, and 2SiO₂

[0021][Examples 8-11] Examples 8-11 change the quantity of SrCO₃ of Example 1, MgCO₃, and Eu₂O₃, prepare it similarly, and obtain the fluorescent substance of the following

empirical formula.

Example 8. $(\text{Sr}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Eu}_{0.2})\text{O}$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 example 9 -- $(\text{Sr}_{0.375}\text{Mg}_{0.375}\text{Eu}_{0.25})$

O , $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 example 10-- $(\text{Sr}_{0.35}\text{Mg}_{0.35}\text{Eu}_{0.3})\text{O}$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2

example 11 .. $(\text{Sr}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.4})\text{O}$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 [0022][Examples 12-17]

Examples 12-17 change the quantity of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ of Example 5, and SiO_2 , prepare it similarly, and obtain the fluorescent substance of the following empirical formula.

Example 12 .. $(\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{O}$, $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 example 13 .. $(\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{O}$,

$2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 1.5SiO_2 example 14-- $(\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{O}$, $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2.5SiO_2

example 15 .. $(\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{O}$, $4\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 example 16-- $(\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{O}$,

$4\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 1.5SiO_2 example 17 .. $(\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1})\text{O}$, $4\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and

2.5SiO_2 [0023][Example 18] A chemical composition type prepares the fluorescent substance

expressed with $\text{O}(\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Eu}_{0.4})$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 . first -- carrying out weighing of

the following as a raw material -- CaCO_3 20.02 g (0.2 mol)

MgCO_3 33.73 g (0.4 mol)

Eu_2O_3 70.39 g (0.2 mol)

$\text{aluminum}_2\text{O}_3$ 305.88g (3 mol)

SiO_2 120.17g (2 mol)

These are performed like Example 1 after ball mill mixing in a magnetic pot. The luminescent

color according [the obtained fluorescent substance] to 365-nm excitation is *****.

Light emitting luminance was 146%.

[0024][Examples 19 and 20] Examples 19 and 20 change the quantity of CaCO_3 of Example 18, and MgCO_3 , prepare it similarly, and obtain the fluorescent substance of the following empirical formula.

Example 19 .. $(\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.4}) \text{O}$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 example 20 .. $(\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.4}) \text{O}$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 [0025][Example 21] A chemical composition type prepares the fluorescent substance expressed with O $(\text{Ba}_{0.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.3})$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 . first -- carrying out weighing of the following as a raw material -- BaCO_3 78.93 g (0.4 mol)

MgCO_3 25.29 g (0.3 mol)

Eu_2O_3 52.79 g (0.15 mol)

$\text{aluminum}_2\text{O}_3$ 305.88g (3 mol)

SiO_2 120.17g (2 mol)

These are performed like Example 1 after ball mill mixing in a magnetic pot. The luminescent color according [the obtained fluorescent substance] to 365-nm excitation is blue-green.

Light emitting luminance was 143%.

[0026][Example 22] Example 22 changes the quantity of BaCO_3 of Example 21, and Eu_2O_3 , prepares it similarly, and obtains the fluorescent substance of the following empirical formula.

Example 22 .. $(\text{Ba}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.1}) \text{O}$, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 [0027][Example 23] A chemical composition type prepares the fluorescent substance expressed with O

($\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.35}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}$), $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 . First, weighing of the following is carried

out as a raw material, and it is CaCO_3 . ----- 40.03 g (0.4 mol)

MgCO_3 29.51 g (0.35 mol)

Eu_2O_3 35.19 g (0.1 mol)

MnCO_3 5.75 g (0.05 mol)

$\text{aluminum}_2\text{O}_3$ 305.88g (3 mol)

SiO_2 120.17g (2 mol)

These are performed like Example 1 after ball mill mixing in a magnetic pot. The obtained fluorescent substance had the white luminescent color by 365-nm excitation, and light emitting luminance was 136%.

[0028][Examples 24-26] Examples 24-26 change the quantity of MgCO_3 of Example 23, and MnCO_3 , prepare it similarly, and obtain the fluorescent substance of the following empirical formula.

Example 24 .. ($\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}$) O, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 example 25 ..

($\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$) O, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and the 2SiO_2 example 26. .. ($\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$)

O, $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 2SiO_2 [0029]Table 1 shows the luminescent characteristic by 365-nm

excitation of the fluorescent substance obtained in Examples 1-26 of this invention. From

Table 1, the luminescent color of the fluorescent substance of this invention is blue - a white

system, and it is admitted that light emitting luminance is high compared with a mixed

fluorescent substance.

[0030]

[Table 1]

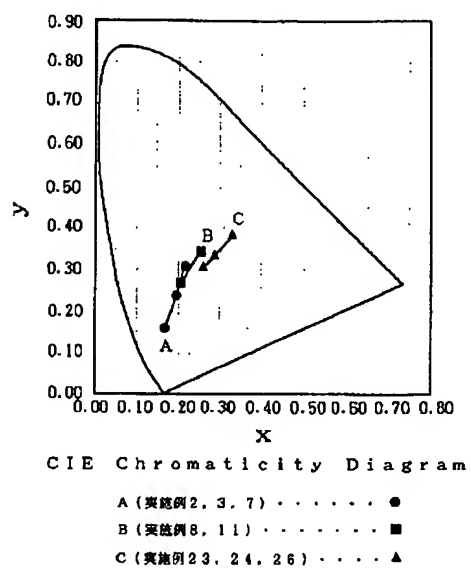
| | 色度座標値 | | 発光輝度 (%) |
|-------|----------|----------|-------------|
| | x | y | |
| 実施例 1 | 0. 2 1 1 | 0. 2 8 7 | 1 1 8 |
| 2 | 0. 2 1 5 | 0. 3 1 1 | 1 2 4 |
| 3 | 0. 1 9 6 | 0. 2 3 6 | 1 1 7 |
| 4 | 0. 1 8 7 | 0. 2 0 9 | 1 1 5 |
| 5 | 0. 1 8 3 | 0. 1 9 3 | 1 1 1 |
| 6 | 0. 1 7 8 | 0. 1 7 2 | 1 0 5 |
| 7 | 0. 1 7 4 | 0. 1 5 5 | 1 0 1 |
| 8 | 0. 2 0 4 | 0. 2 6 3 | 1 1 7 |
| 9 | 0. 2 1 0 | 0. 2 7 1 | 1 3 2 |
| 10 | 0. 2 2 4 | 0. 3 0 0 | 1 3 8 |
| 11 | 0. 2 5 1 | 0. 3 4 6 | 1 4 2 |
| 12 | 0. 1 9 2 | 0. 1 9 7 | 1 1 5 |
| 13 | 0. 1 9 0 | 0. 1 9 5 | 1 1 8 |
| 14 | 0. 1 9 0 | 0. 2 0 0 | 1 2 0 |
| 15 | 0. 1 9 9 | 0. 1 9 3 | 1 2 4 |
| 16 | 0. 2 0 2 | 0. 1 8 7 | 1 2 6 |
| 17 | 0. 2 0 1 | 0. 2 0 3 | 1 3 0 |
| 18 | 0. 2 4 1 | 0. 3 3 0 | 1 4 6 |
| 19 | 0. 2 4 7 | 0. 3 2 5 | 1 4 5 |
| 20 | 0. 2 5 1 | 0. 3 2 7 | 1 3 9 |
| 21 | 0. 1 9 4 | 0. 2 5 3 | 1 4 3 |
| 22 | 0. 1 7 9 | 0. 2 4 3 | 1 3 8 |
| 23 | 0. 2 6 7 | 0. 3 1 0 | 1 3 6 |
| 24 | 0. 2 9 5 | 0. 3 3 4 | 1 3 2 |
| 25 | 0. 3 1 8 | 0. 3 5 2 | 1 2 1 |
| 26 | 0. 3 3 2 | 0. 3 7 7 | 1 1 7 |

[0031]

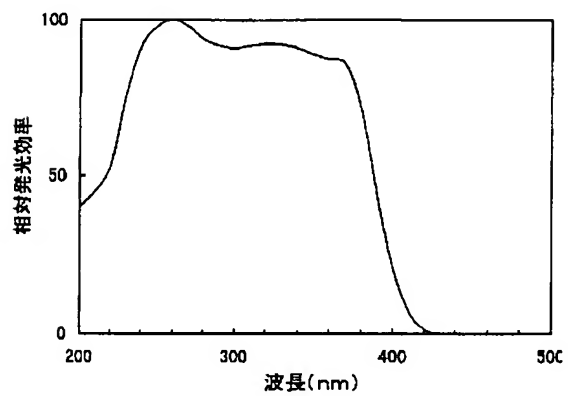
[Effect of the Invention]As explained above, with the alkaline-earth-metals ** aluminate phosphor of this invention, excited light can be carried out by ultraviolet A, and a fluorescent substance with high light emitting luminance can be realized compared with a mixed fluorescent substance.

DRAWINGS

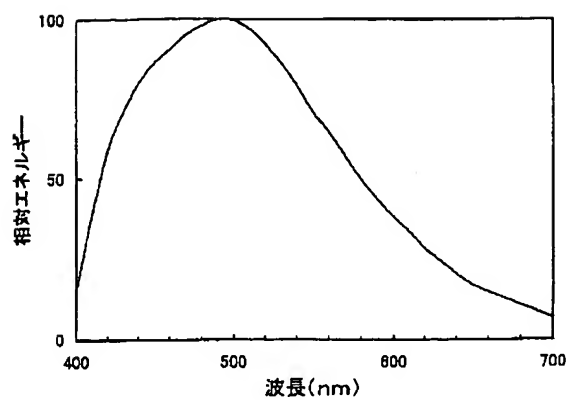
[Drawing 1]



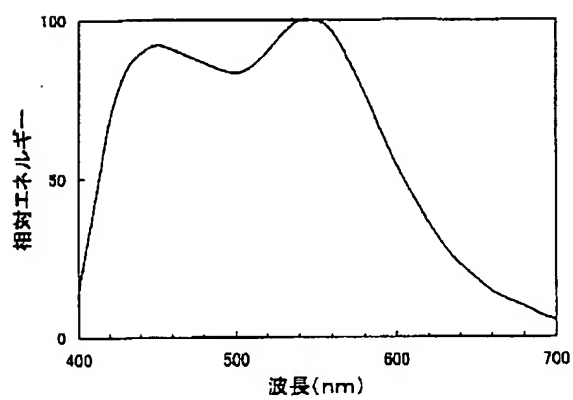
[Drawing 2]



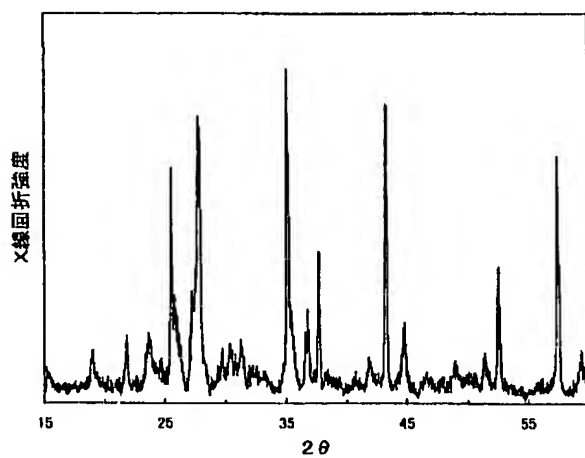
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-17257

(P2000-17257A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| C 0 9 K 11/64 | C P R | C 0 9 K 11/64 | C P R 4 H 0 0 1 |
| A 4 7 G 5/00 | | A 4 7 G 5/00 | Z |
| C 0 9 K 11/00 | | C 0 9 K 11/00 | B |
| 11/80 | C P R | 11/80 | C P R |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-183689

(22)出願日 平成10年6月30日(1998.6.30)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 村崎 嘉典

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 荒井 清隆

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 XA08 XA13 XA14 XA20 XA38
XA56 YA25 YA63

(54)【発明の名称】 蛍光体及びそれを用いた発光スクリーン

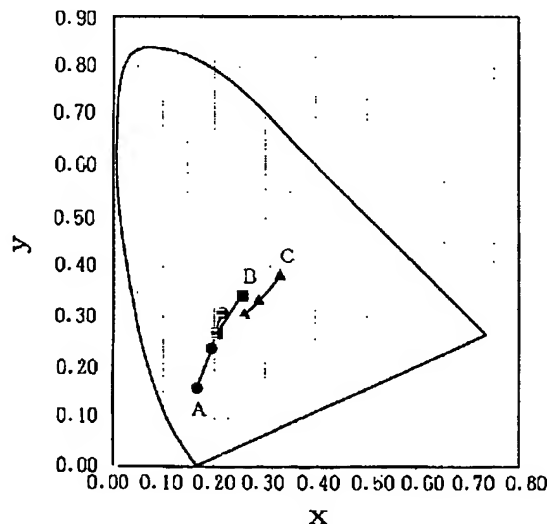
(57)【要約】

【目的】 長波長紫外線により励起発光し、混合蛍光体より発光輝度の高い蛍光体及びそれを用いた発光スクリーンを提供することを目的とする。

【構成】 化学組成式が $(M_{1-x}M'_x)O \cdot aAl_2O_3 \cdot bSiO_2$ で表されることを特徴とするアルカリ土類金属珪アルミン酸塩蛍光体及びそれを用いた発光スクリーン。ただし、MはMg、Ca、Ba、Srのうち少なくとも一種の元素であり、M'はEu、Mnのうち少なくとも一種の元素であり、a、b、及びxはそれぞれ、 $1 \leq a \leq 5$

 $0.5 < b \leq 4$ $0.001 \leq x \leq 0.8$

の範囲の値である。



CIE Chromaticity Diagram

A (実施例2, 3, 7) ●

B (実施例8, 11) ■

C (実施例23, 24, 26) ▲

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成式が、 $(M_{1-x}M'_x)O \cdot aAl_2O_3 \cdot bSiO_2$ で表されることを特徴とする蛍光体。ただし、MはMg、Ca、Ba、Srのうち少なくとも一種の元素であり、M'はEu、Mnのうち少なくとも一種の元素であり、a、b、及びxはそれぞれ、 $1 \leq a \leq 5$
 $0.5 < b \leq 4$
 $0.001 \leq x \leq 0.8$

の範囲の値である。

【請求項2】 波長が300～380nmの長波長紫外線により励起され発光する請求項1記載の蛍光体。

【請求項3】 請求項1及至2の蛍光体を用いた発光スクリーン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、長波長紫外線により励起され発光する蛍光体に係り、特にアルカリ土類金属珪アルミン酸塩蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】長波長紫外線（波長域300～380nm）により励起され発光する蛍光体は、発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入され装飾板などに使用されている。この装飾板は、太陽光や通常の蛍光灯下でのディスプレイ効果とUVランプの出す長波長紫外線照射下でのディスプレイ効果により、装飾効果を発揮するものである。

【0003】このような装飾板などに使用される長波長紫外線励起発光蛍光体として、発光色が青色の $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、緑色の $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn$ 、 $Zn_2GeO_4:Mn$ 、赤色の $Y_2O_3S:Eu$ があり、白色系の場合、これら3色の蛍光体を混合している。しかし、このようにして得られる混合蛍光体は、赤色成分の $Y_2O_3S:Eu$ 蛍光体の発光効率が他の成分の蛍光体よりもかなり低いために混合割合が多いことと、 $Y_2O_3S:Eu$ 蛍光体は希土類元素が主成分のため高価なことから、コスト高となる。また、混合蛍光体のため、製造工程において、混合、色合わせの工程が増え、作業効率が悪い。そのため、単一蛍光体で発光色が白色系の蛍光体が望まれる。装飾板などに使用される場合、その効果を発揮するためには、さらに発光輝度の高い蛍光体が要求される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した事情に鑑みなされたもので、長波長紫外線により励起発光し、混合蛍光体より発光輝度の高い蛍光体及びそれを用いた発光スクリーンを提供することを目的とする。

【0005】

【発明を解決するための手段】本発明者等は、上述した

課題を解決するため、鋭意検討した結果、特定範囲の化学組成のアルカリ土類金属珪アルミン酸塩蛍光体により課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明の蛍光体は、化学組成式が $(M_{1-x}M'_x)O \cdot aAl_2O_3 \cdot bSiO_2$ で表されることを特徴とするものである。ただし、MはMg、Ca、Ba、Srのうち少なくとも一種の元素であり、M'はEu、Mnのうち少なくとも一種の元素であり、a、b、及びxはそれぞれ、

$1 \leq a \leq 5$

$0.5 < b \leq 4$

$0.001 \leq x \leq 0.8$

の範囲の値である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体は次に示す方法で得られる。本発明の蛍光体の構成元素の酸化物もしくは熱分解によって酸化物となり得る各種化合物を所定量秤量し、ボールミル等で混合した後、坩堝に入れ、 N_2 、 H_2 の還元性雰囲気において、1200～1600℃の温度で3～7時間焼成する。得られた焼成品を湿式で粉碎、篩後、脱水、乾燥して、化学組成式が $(M_{1-x}M'_x)O \cdot aAl_2O_3 \cdot bSiO_2$ で表される本発明のアルカリ土類金属珪アルミン酸塩蛍光体を得ることができる。

【0007】本発明の蛍光体において、xは付活剤であるEu、Mnのうち少なくとも一種の元素の組成比を示すもので、 $0.001 \leq x \leq 0.8$ である。xが0.001未満では発光輝度は低下し、xが0.8を越えても濃度消光によって充分な発光輝度を得ることはできない。また、a、bは、それぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 の組成比を示すもので、 $1 \leq a \leq 5$ 、 $0.5 < b \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq a \leq 4$ 、 $1.5 \leq b \leq 4$ である。aが1未満及び5を越える範囲、またbが0.5以下及び4を越える範囲では発光輝度の高い蛍光体を得ることはできない。

【0008】本発明の蛍光体は365nm励起により青色～白色系の発光色を示す。図1は本発明の実施例2、3、7、8、11、23、24、26で得られた蛍光体の365nm励起による発光色を示すCIE色度図である。この図から、これらの蛍光体の発光色は、実施例2、3、7では青色～青みの白色（図1のA）、実施例8、11では青みの白色～緑みの白色（図1のB）、実施例23、24、26では白色（図1のC）であることがわかる。

【0009】すなわち、MがSrで、M'がEuの場合、430nm付近にピークを持つ Eu^{2+} の発光により発光色は青色であるが、Mgを加えていくと発光が長波長側にシフトし、発光色は青みの白色となる（図1のA）。

【0010】また、この系でEu量を増やすと、さらに発光が長波長側にシフトし、発光色は緑みの白色となる

(図1のB)。

【0011】MがCaの場合もMg、Eu量により同様な発光色の変化を示すが、MがBaの場合は発光色の変化は少ない。 Al_2O_3 、 SiO_2 の組成比を変えても発光色の変化は少ない。

【0012】次に、MがCa、Mgで、M'がEu、Mnの場合、450nm付近にピークを持つ Eu^{2+} の発光と550nm付近にピークを持つ Mn^{2+} の発光により発光色は白色となる(図1のC)。ただし、この Mn^{2+} の発光は、MにCaが含まれる場合のみ現れる。

【0013】図2は本発明の実施例4で得られた蛍光体の430nm発光に対する励起スペクトルを示したものである。この図から、本発明の蛍光体は長波長紫外線(波長域300~380nm)で効率良く励起されることがわかる。また、本発明の蛍光体は紫外線全域で効率良く励起されることが、短波長紫外線用としても有効に利用されるものと期待される。

【0014】図3は本発明の実施例20で得られた蛍光

| | |
|-----------|------------------|
| $SrCO_3$ | 14.76g (0.1mol) |
| $MgCO_3$ | 67.45g (0.8mol) |
| Eu_2O_3 | 17.60g (0.05mol) |
| Al_2O_3 | 305.88g (3mol) |
| SiO_2 | 120.17g (2mol) |

これらを磁性ボット中でボールミル混合する。得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、 N_2 、 H_2 の還元性雰囲気中で1400℃で5時間焼成する。冷却後、焼成品を湿式で粉碎、篩後、脱水、乾燥し、蛍光体を得る。得られた蛍光体の365nm励起による発光色は青みの白色であり、発光輝度は118%であった。

【0019】ここに示す発光輝度は、発光色が青色の $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu$ 、緑色の $BaMg_2Al$

| | |
|------|---|
| 実施例2 | $(Mg_{0.9}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例3 | $(Sr_{0.3}Mg_{0.6}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例4 | $(Sr_{0.45}Mg_{0.45}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例5 | $(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例6 | $(Sr_{0.8}Mg_{0.1}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例7 | $(Sr_{0.9}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |

【0021】【実施例8~11】実施例8~11は、実施例1の $SrCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Eu_2O_3 の量を変えて

| | |
|-------|--|
| 実施例8 | $(Sr_{0.4}Mg_{0.4}Eu_{0.2})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例9 | $(Sr_{0.375}Mg_{0.375}Eu_{0.25})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例10 | $(Sr_{0.35}Mg_{0.35}Eu_{0.3})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例11 | $(Sr_{0.3}Mg_{0.3}Eu_{0.4})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |

【0022】【実施例12~17】実施例12~17は、実施例5の Al_2O_3 、 SiO_2 の量を変えて同様に

| | |
|-------|---|
| 実施例12 | $(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例13 | $(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 1.5SiO_2$ |
| 実施例14 | $(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2.5SiO_2$ |
| 実施例15 | $(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| 実施例16 | $(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 1.5SiO_2$ |

体の365nm励起による発光スペクトルを示したものである。約490nmにピークのあるブロードな発光スペクトルであり、発光色は緑みの白色である。

【0015】図4は本発明の実施例24で得られた蛍光体の365nm励起による発光スペクトルを示したものである。約450nmと約550nmに2つピークのあるブロードな発光スペクトルであり、発光色は白色である。

【0016】図5は本発明の実施例19で得られた蛍光体のX線回折図を示すものであり、 $CuK\alpha$ 1で測定したものである。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

【0018】【実施例1】化学組成式が $(Sr_{0.1}Mg_{0.8}Eu_{0.1})O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ で表される蛍光体を調製する。まず、原料として下記のを秤量し、

$16O_{27}:Eu, Mn$ 、赤色の $Y_2O_2S:Eu$ を混合して、本発明の蛍光体の色度に合わせた混合蛍光体を実施例ごとに作製し、この混合蛍光体を基準として、本発明の蛍光体の発光輝度を測定した値である。

【0020】【実施例2~7】実施例2~7は、実施例1の $SrCO_3$ 、 $MgCO_3$ の量を変えて同様に調製し、次の組成式の蛍光体を得る。

同様に調製し、次の組成式の蛍光体を得る。

実施例17・・・(Sr_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O・4Al₂O₃・2.5SiO₂

【0023】[実施例18] 化学組成式が(Ca_{0.2}Mg_{0.4}Eu_{0.4})O・3Al₂O₃・2SiO₂で表される蛍光体を調製する。まず、原料として下記のを秤量し、

CaCO₃ 20.02g (0.2モル)
MgCO₃ 33.73g (0.4モル)
Eu₂O₃ 70.39g (0.2モル)
Al₂O₃ 305.88g (3モル)

実施例19・・・(Ca_{0.3}Mg_{0.3}Eu_{0.4})O・3Al₂O₃・2SiO₂

実施例20・・・(Ca_{0.4}Mg_{0.2}Eu_{0.4})O・3Al₂O₃・2SiO₂

【0025】[実施例21] 化学組成式が(Ba_{0.4}Mg_{0.3}Eu_{0.3})O・3Al₂O₃・2SiO₂で表される

BaCO₃ 78.93g (0.4モル)
MgCO₃ 25.29g (0.3モル)
Eu₂O₃ 52.79g (0.15モル)
Al₂O₃ 305.88g (3モル)
SiO₂ 120.17g (2モル)

これらを磁性ボット中でボールミル混合後、実施例1と同様に行う。得られた蛍光体は、365nm励起による発光色が青緑色であり、発光輝度は143%であった。

実施例22・・・(Ba_{0.6}Mg_{0.3}Eu_{0.1})O・3Al₂O₃・2SiO₂

【0027】[実施例23] 化学組成式が(Ca_{0.4}Mg_{0.35}Eu_{0.2}Mn_{0.05})O・3Al₂O₃・2SiO₂で

CaCO₃ 40.03g (0.4モル)
MgCO₃ 29.51g (0.35モル)
Eu₂O₃ 35.19g (0.1モル)
MnCO₃ 5.75g (0.05モル)
Al₂O₃ 305.88g (3モル)
SiO₂ 120.17g (2モル)

これらを磁性ボット中でボールミル混合後、実施例1と同様に行う。得られた蛍光体は、365nm励起による発光色が白色であり、発光輝度は136%であった。

実施例24・・・(Ca_{0.4}Mg_{0.3}Eu_{0.2}Mn_{0.1})O・3Al₂O₃・2SiO₂

実施例25・・・(Ca_{0.4}Mg_{0.2}Eu_{0.2}Mn_{0.2})O・3Al₂O₃・2SiO₂

実施例26・・・(Ca_{0.4}Mg_{0.1}Eu_{0.2}Mn_{0.3})O・3Al₂O₃・2SiO₂

【0029】表1は本発明の実施例1～26で得られた蛍光体の365nm励起による発光特性を示したものである。表1から、本発明の蛍光体の発光色は青色～白色系であり、発光輝度は混合蛍光体に比べて高いことが認

SiO₂ 120.17g (2モル)

これらを磁性ボット中でボールミル混合後、実施例1と同様に行う。得られた蛍光体は、365nm励起による発光色が緑みの白色であり、発光輝度は146%であった。

【0024】[実施例19、20] 実施例19、20は、実施例18のCaCO₃、MgCO₃の量を変えて同様に調製し、次の組成式の蛍光体を得る。

蛍光体を調製する。まず、原料として下記のを秤量し、

【0026】[実施例22] 実施例22は、実施例21のBaCO₃、Eu₂O₃の量を変えて同様に調製し、次の組成式の蛍光体を得る。

表される蛍光体を調製する。まず、原料として下記のを秤量し、

【0028】[実施例24～26] 実施例24～26は、実施例23のMgCO₃、MnCO₃の量を変えて同様に調製し、次の組成式の蛍光体を得る。

められる。

【0030】

【表1】

| | 色度座標値 | | 発光輝度 (%) |
|-------|-------|-------|-------------|
| | x | y | |
| 実施例 1 | 0.211 | 0.287 | 118 |
| 2 | 0.215 | 0.311 | 124 |
| 3 | 0.196 | 0.236 | 117 |
| 4 | 0.187 | 0.209 | 115 |
| 5 | 0.183 | 0.193 | 111 |
| 6 | 0.178 | 0.172 | 105 |
| 7 | 0.174 | 0.155 | 101 |
| 8 | 0.204 | 0.263 | 117 |
| 9 | 0.210 | 0.271 | 132 |
| 10 | 0.224 | 0.300 | 138 |
| 11 | 0.251 | 0.346 | 142 |
| 12 | 0.192 | 0.197 | 115 |
| 13 | 0.190 | 0.195 | 118 |
| 14 | 0.190 | 0.200 | 120 |
| 15 | 0.199 | 0.193 | 124 |
| 16 | 0.202 | 0.187 | 126 |
| 17 | 0.201 | 0.203 | 130 |
| 18 | 0.241 | 0.330 | 146 |
| 19 | 0.247 | 0.325 | 145 |
| 20 | 0.251 | 0.327 | 139 |
| 21 | 0.194 | 0.253 | 143 |
| 22 | 0.179 | 0.243 | 138 |
| 23 | 0.267 | 0.310 | 136 |
| 24 | 0.295 | 0.334 | 132 |
| 25 | 0.318 | 0.352 | 121 |
| 26 | 0.332 | 0.377 | 117 |

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルカリ土類金属珪アルミン酸塩蛍光体によって、長波長紫外線で励起発光し、混合蛍光体に比べて発光輝度の高い蛍光体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2、3、7、8、11、23、24、26で得られた本発明の蛍光体のCIE色度図

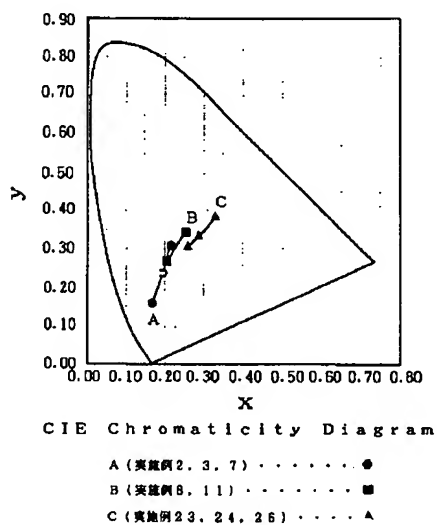
【図2】実施例4で得られた本発明の蛍光体の励起スペクトル

【図3】実施例20で得られた本発明の蛍光体の発光スペクトル

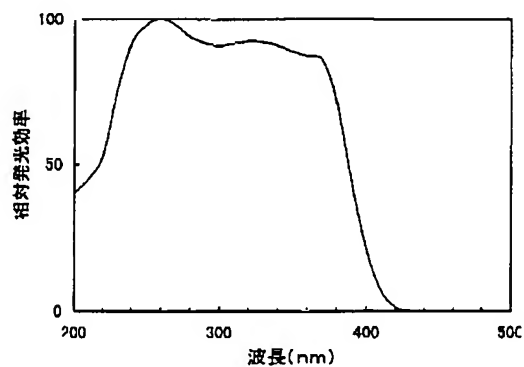
【図4】実施例24で得られた本発明の蛍光体の発光スペクトル

【図5】実施例19で得られた本発明の蛍光体のX線回折図

【図1】

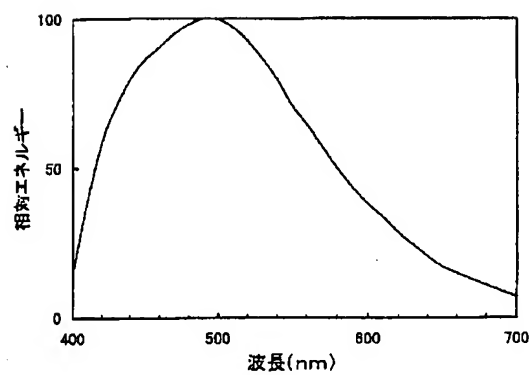


【図2】

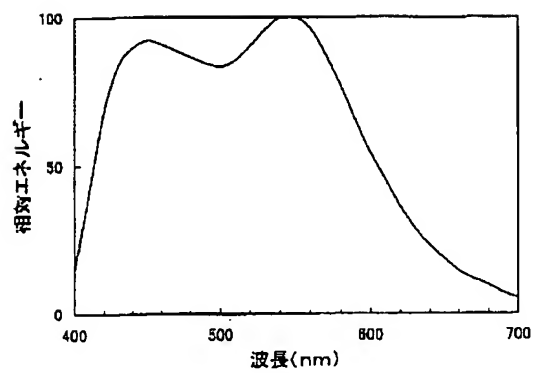


(6) 開2000-17257 (P2000-17257A)

【図3】



【図4】



【図5】

